

유·무기계 난연제의 합성 및 그 응용에 관한 연구

조승협* · 하진욱*

A Study on the Synthesis of Organic/Inorganic Flame Retardant
and Its Application

Seung-Hyun Cho* and Jin-Wook Ha*

유· 무기계 난연제의 합성 및 그 응용에 관한 연구

조승현* · 하진욱*

A Study on the Synthesis of Organic/Inorganic Flame Retardant and Its Application

Seung-Hyun Cho* and Jin-Wook Ha*

요 약 본 연구의 목표는 난연화를 위한 기존 공법의 단점 보완과 환경 친화적인 난연제를 사용한 비 난연 XLPE 계이온의 난연화 방법과 최적의 난연 코팅에 대한 연구이다. 전착용, 통산용 등과 같이 고난연성이 요구되는 경우 기존 정박용도 방법으로는 난연제를 다량으로 첨가하여 사용하며, base polymer와의 혼합성, 기계적인 물성에도 영향을 끼치는 한 되는 물리적 가려 효과 요구 조건을 만족시키기 하는 문제점을 가지고 있다. 각 난연 코팅액에 따른 코팅 표면을 관찰한 결과 모든 코팅의 표면은 깨끗하였고, 코팅층의 두께는 약 10-20μm로 일정하게 코팅이 되었다. TBBA/Sb₂O₃, TBBA/Zinc Borate의 무게 비(wt%)가 1:0.7 이상부터 난연 효과를 보였다. 또한 Mg(OH)₂/Zinc Borate의 경우는 무게비(wt%)가 1:0.5, 1:0.6에서 난연 효과를 보였으나, 1:0.7 이상에서는 난연 효과가 떨어지는 현상을 보였다. Mg(OH)₂/AFI00 S/Zinc Borate의 경우는 AFI00 S의 첨가량이 증가할수록 난연성이 향상되었다. 난연 코팅제의 열 분해 거동을 비교한 결과, Mg(OH)₂/Zinc Borate의 경우 초기 분해 온도가 유기계 난연제를 사용하였을 경우보다 늦어졌으며, 최종 잔류 분해물 양도 많이 생성되었다. Mg(OH)₂/AFI00 S/Zinc Borate의 경우 난연 효과를 상승을 위해 인계 난연제(AFI00 S)를 첨가하였으나, 오히려 초기 분해온도가 빨라졌으며 잔류 분해물 양도 적게 나타났다. 그러나 열소 테스트 결과 가장 우수한 난연 효과를 보였다.

1. 서 론

최근 첨단기술이 활용되는 각종 기기의 몸체가 금속에서 Engineering Plastic으로 바뀌고, 자동차의 차체 일부가 Polymer Alloy 또는 Engineering Plastic으로 대체되고 있는 현재, 각종 화재사고가 이어지면서 전기·전자·섬유제품, 건축·자동차의 내장재료 등에 대한 난연화 규제가 점차 강화되고 있다[3].

고분자 물질은 대부분 탄소, 수소, 산소로 구성된 유기물질로 연소하기 쉬운 성질을 가지고 있어 전기·전자 제품의 부속품 발화에 의해 화재의 원인이 되고 있다. 즉, 커패시터, 콘덴서 및 기구류 등에 의한 화재 사고도 많이 발생하며, 그 피해액도 매년 증가하고 있다. 따라서 이들 가연성 재료와 관련된 각종 고분자 재료에 대한 난연화 방법들에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다[1]. 국내에서는 주로 브롬계 난연제가 사용되고 있으며 보조 난연제로 삼산화안티몬, 염화피라진, 염화폴리 에틸렌 등이 사용되고 있다. 세계적으로 미국·유럽·일본선진국의 난연화 강화와 고품질화 요구에 따라 매년 10% 이상의 증가를 보이며 시장이 확대되고 있다. 외

국에는 단순한 난연 효과뿐만 아니라 저유해성, 저발연성, 저부식성, 내연성을 겸비한 제품 개발에 관심이 모아지고 있다[4]. 난연제는 그 사용방법에 따라 “첨가형”과 “반응형”으로 구분되는데 고분자 재료에 첨가하여 난연화 시켜주는 것을 첨가형 난연제라 하고 고분자 재료에 관능기를 도입시켜서 난연화 시켜주는 것을 반응형 난연제라 한다. 일반적으로 첨가형 난연제는 가격이 저렴하면서 사용이 편리하다는 장점이 있으나 고분자 재료에 물성변화를 줄 우려가 있고, 반응형 난연제는 고분자 재료에 물성변화는 주지 않으나 난연화 시켜주는 조성이 어렵고 비교적 고가라는 단점이 있다[2]. 고분자 재료의 난연화는 각종 고분자 재료의 물성이 저하되지 않게 난연 원소들간의 난연 상승효과를 이용, 가능한 적은량의 난연제를 사용하여 최대의 효과를 얻어야 한다. 현재 사용 중인 난연제의 대부분이 할로겐계로 가격이 저렴하고, 난연 효과가 좋아서 많이 사용되어 왔으나, 이 난연제는 연소시 유독 가스(염소 및 브롬 가스)를 발생하므로 인명 살상의 원인이 되며, 발암 물질인 Furan, Dioxin 등을 발생시켜 환경오염의 원인이 된다. 따라서 연소시 수증기를 배출하는 저(무)독성 비할로겐계인 유기·무기계 난연제의 개발에 관심이 높아지고 있다.

*순천대학교 공과대학 신소재화학공학부

본 연구의 목표는 난연화를 위한 기존 공법의 단점 보완과 환경 친화적인 난연제를 사용한 비 난연 XLPE 케이블의 난연화 방법과 최적의 난연 코팅액 배합에 있다.

2. 실험

2.1 난연제 및 기타 시약

사용 난연제는 Tetrahydrobisphenol A(닛화화학, 일본), AF100 S(주)제이에스경, 한국), Magnesium Hydroxide (Aldrich, 미국), Antimony Trioxide(일성안타론, 한국), Zinc Borate(BORAX, 미국) 등 대표적인 유·무기 난연제를 선정하여 사용하였고, 바인더로는 우레탄계를 사용하였다. 기타 시약으로는 화석제(Methyl Ethyl Ketone), 포린 첨가제(BYK-306), 슬슬 분산제(Disperbyk-161) 등을 사용하였다.

2.2 난연 코팅액 제조

난연제에 배합비율에 따른 난연성 평가를 수행하기 위해 TBBA/St₂O₃, TBBA/Zinc Borate, Mg(OH)₂/Zinc Borate, Mg(OH)₂/AF100 S/Zinc Borate 배합 비율에 따라 난연 코팅액을 제조하여 비 난연 XLPE 케이블에 코팅하였다.

난연 코팅액 제조를 위하여 먼저, 바인더와 화석제인 MEK를 먼저 배합을 한 뒤, Homogenizer를 이용하여 1분간 강하게 교반을 시켜 균일한 혼합액을 제조하였다. 균일하게 제조된 혼합액에 포린 첨가제를 첨가하여 5분간 교반 후, 슬슬 분산제를 혼합하기 전에 사용 용제로 15%(고형분)용액으로 희석하여 완전히 첨가하면서 교반 하였다.

위의 과정으로 제조된 혼합액에 정해진 배합 비율에 따라 난연제를 첨가한 뒤 Ball Mill 작업을 하여 고른 입도를 갖고 균일하게 분산된 난연 코팅액을 제조하였다.

2.3 XLPE 케이블 난연 코팅

난연 코팅을 하기 전, 비 난연 XLPE 케이블 표면을 알코올을 이용하여 이물질을 잘 닦아낸 후, PE primer를 이용하여 표면 개질하였다. 개질된 비 난연 XLPE

케이블을 Drying oven에서 120°C, 2분간 건조시켰다.

균일하게 배합된 난연 코팅액을 덩 코팅용 용기에 넣고, 일정 크기로 자른 XLPE 케이블을 수직방향으로 고정하여 세운 후, 덩 코팅 장치를 이용하여 코팅하였다. 이 때 코팅 속도는 너무 빠르거나 느리면 코팅이 균일하지 않으므로 적당한 속도를 유지하는 것이 중요하다. 본 실험에서는 코팅속도는 40cm/min 정도가 적당하였다. 코팅액이 균일하게 코팅된 XLPE 케이블을 120°C의 Drying oven에서 2분간 경화시켰다.

2.4 UL-1581(VW-1) 연소 실험 절차

각 난연 코팅액이 코팅된 XLPE 케이블의 난연성을 평가하기 위해 UL(Underwriter's Laboratory) 규정에 의한 UL-1581(VW-1)방법을 사용하였다. W 300mm×D 350mm×H 600mm 3면이 막힌 챔버를 4m² 이상 되는 공간에 설치하여, ASTM D 5025-94 근거한 Turbulent burner를 사용하여 메탄가스(500W flame, ASTM D 5207-91)의 과한대 불꽃(불꽃 높이 125mm, 시편과 버너 끝간의 거리 40mm, 시편과 버너사이의 각이 20°)을 이용하여 시편을 15초간 가열, 15초 연소를 5분 반복 연소 실험을 수행하였다.

2.5 열 중량 분석기(Model TGA 2050)

본 연구에서 사용된 TGA 2050은 고감도 저울, furnace, 기체주입장치, 실험데이터의 처리와 분석을 위한 컴퓨터로 구성되어 있으며, TGA 대한 실험 조건을 Table 2에 나타내었다.

일반적으로 Purge gas로 불활성 기체인 헬륨이나 질소를 사용하나 본 실험에서는 산화반응에서의 정량한 난연 효과를 알아보기 위해서 air를 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 코팅 표면 특성

광학 현미경(BX41TF, Olympus, Japan)을 이용하여

Table 2. TGA 2050의 일본회 자동 실험 조건

Temperature	Ambient to 1,000°C
Sensitivity	0.2g
Balance accuracy	±0.1%
Heating rate	0.1-50°C/min
Furnace cooling	Forced air
Purge gas rate	Furnace 90cm ³ /min Balance 10cm ³ /min

Table 1. 난연 코팅액 배합 비율

Chemical	Amount(%)
Flame retardant	15-30
Binder	10-20
Dispersing agent	1.5
Leveling agent	1.8
MEK	50
Total	100

각 난연 코팅액의 코팅 표면과 코팅 절단면을 고찰한 결과, 무기계 난연제의 함량이 높아질수록 코팅 표면이 거칠어지는 것을 볼 수 있었다.

모든 코팅층의 두께는 약 10-20 μ m로 일정하게 코팅이 되었으며, 코팅층 두께는 코팅액의 점도와 사용된 무기계 난연제의 입자 사이즈에 따라 약간의 변화가 있었다.

또한 무기계 난연제가 많이 함유 될수록 인소 테스트 시 코팅층의 균열에 의하여 난연 효과가 떨어지는 현상을 볼 수 있었다.

3.2 XLPE 케이블 인소 테스트

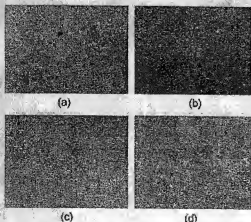


Figure 1. 유기 난연제가 코팅된 XLPE 케이블 표면특성. (a) TBBA/Sb₂O₃, (b) TBBA/Zinc Borate, (c) Mg(OH)₂/Zinc Borate, (d) Mg(OH)₂/AF 100S/Zinc Borate

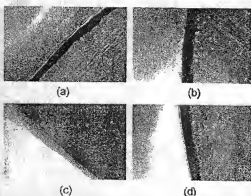


Figure 2. 유기 난연제가 코팅된 XLPE 케이블 절단면. (a) TBBA/Sb₂O₃, (b) TBBA/Zinc Borate, (c) Mg(OH)₂/Zinc Borate, (d) Mg(OH)₂/AF 100S/Zinc Borate

TBBA/Sb₂O₃의 무게비(wt%)에 따라 배합된 유·무기 복합 난연 코팅액을 비 난연 XLPE 케이블에 담 코팅하여 UL-1581(VW-1)의 규정에 근거 난연성을 평가하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 실험 결과 TBBA/Sb₂O₃의 비율이 1:0.6 이하에서는 난연 등급 이하의 결과가 나왔으며, 1:0.7 이상부터 난연 효과가 나타났다. 그러나 난연성이 우수한 TBBA만을 코팅한 시편과 Sb₂O₃만을 코팅한 결과 비난연 XLPE 케이블과 차이를 보이지 않았다. 실험 결과는 난연제가 서로 혼합되었을 경우, 유·무기계 난연제의 복합에 따른 난연 상승효과에 의한 것이라 해석하였다.

실험 결과 Sb₂O₃ 자체로는 난연 효과가 없었으며, 할로겐 화합물과 병용시 시너지 효과에 의하여 적은 양을 사용하더라도 좋은 성능의 재품을 생산할 수 있을 것으로 판단된다.

TBBA/Zinc Borate의 무게비(wt%)에 따라 제조된 유·무기 복합 난연 코팅액을 비 난연 XLPE 케이블에 담 코팅하여 난연성을 평가한 결과를 Table 4에 나타내었다. 실험 결과 TBBA/Sb₂O₃ 실험 결과와 동일한 1:0.7 이상에서 난연 효과를 나타냈다. Zinc Borate의 경우 Sb₂O₃보다 난연 효과는 다소 미비하나 연소시 할로겐 가스의 발생이 없어 산업시설이나 인체에 유해하지

Table 3. Sb₂O₃ 함량에 따른 난연 코팅액의 난연 효과 및 부화력에 미치는 영향

Run	Raw Materials	UL-1581(VW-1)	
	[TBBA]/[Sb ₂ O ₃]	adhesion	Flame retardancy
1	1/0.0	good	fail
2	0/1.0	good	fail
3	1/0.6	good	fail
4	1/0.7	good	pass
5	1/0.8	good	pass
6	1/0.9	good	pass

Table 4. Zinc Borate 함량에 따른 난연 코팅액의 난연 효과 및 부화력에 미치는 영향

Run	Raw Materials	UL-1581(VW-1)	
	[TBBA]/[Zinc Borate]	adhesion	Flame retardancy
1	1/0.0	good	fail
2	0/1.0	good	fail
3	1/0.6	good	fail
4	1/0.7	good	pass
5	1/0.8	good	pass

않으며, 어떤 효과 또한 뛰어난 Sb_2O_3 를 대체할 물질로 평가받고 있어 본 실험에서 난연 보조제로 난연 효과가 우수한 Sb_2O_3 보다 환경 친화적이며 어떤 효과가 뛰어난 Zinc Borate를 사용하였다.

TBBA의 경우 가장 대표적인 할로겐계 난연제로 인해의 유해성 등으로 앞으로 사용 규제가 예상되며, 열화시 고온의 분해수소나 할로젠과 탄화수소에 의해 XLPE 캐비블의 절연체에 영향을 주어 기계적인 특성 저하를 일으킨다. 따라서 초기 열 분해온도가 350°C 인 수산화 마그네슘($Mg(OH)_2$)을 사용하여 앞서 실험한 같은 조건으로 Zinc Borate와 배합비율에 따른 난연성을 평가하여 Table 5에 나타내었다.

$Mg(OH)_2$ /Zinc Borate 배합비율에 따른 난연성은 Zinc Borate의 증가에 따라 난연성이 계속 증가하는 것이 아니라 1:0.7 이상부터 난연 효과가 떨어지는 것으로 나타났다. 난연 효과가 떨어지는 이유는 연소시 탄화물 형성이 이루어지지 않기 때문이며, 무기계 난연제인 Zinc Borate의 배합비율이 높아질수록 오히려 부착력의 저하를 가져와 코팅층과 기재사이에서 크랙(crack)이 발생하여 열 분해시 가열 가스의 공극으로 인한 연소 확대로 난연성이 떨어지는 것으로 보인다.

보다 우수한 난연 효과 및 유연성을 위하여 사용한 난연제의 양을 반으로 줄이고, 탄화물 형성에 의한 난연 효과가 뛰어난 인계 난연제인 AF100 S를 배합비율에 따라 첨가하였다. $Mg(OH)_2$ /Zinc Borate의 비율은 1:0.3으로 고정하고 AF100 S의 비율을 0.2에서 1.0으로 올리거나 난연성을 평가하여 Table 6에 나타내었다. AF100 S의 첨가량이 1:0.3:0.6 이상에서 난연 효과를 나타냈다. 실험 결과, $Mg(OH)_2$ /Zinc Borate/AF100 S의 비율이 1:0.3:0.6일 때 최적 배합비율이었다.

비 난연 XLPE 캐비블과 난연 코팅 XLPE 캐비블의 연소 테스트 결과 비 난연 XLPE 캐비블의 경우 연소 후, 약 15초에서 20초 사이에 발화가 이루어져 불꽃의

Table 6. AF100 S 함량에 따른 난연 코팅액의 난연 효과 및 부착력에 미치는 영향

Run	Raw Materials [$Mg(OH)_2$]/[ZB] [AF100 S]	UL-1581(VW-1)	
		adhesion	Flame retardancy
1	1/0.3/0.2	good	fail
2	1/0.3/0.4	good	fail
3	1/0.3/0.6	good	pass
4	1/0.3/0.8	good	pass
5	1/0.3/1.0	good	pass

전화가 이루어졌으며, 난연 코팅 XLPE 캐비블의 경우 60초 연소 후 3초안에 소화가 이루어지는 우수한 난연 효과를 보였다.

3.3 열 중량 분석 곡선

난연 코팅액의 열 안정성을 알아보기 위하여 열 중량 분석을 20°C 에서 600°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 하에서 분석하였다. 유·무기 복합 난연 코팅액 및 난연제 등 열 분해 거동을 분석하여 Figure 3과 Figure 4에 나타내었다.

난연제 종류에 따른 열 분해 거동을 Figure 3에 나타내었다. TBBA의 경우(c), 250°C 부근에서 급격히 중량 감소가 이루어지지만 탄화물은 약 1%미만까지 감소하였으며, $Mg(OH)_2$ 의 경우(d), 350°C 부터 약 32%의 중량 감소를 보였다. AF100 S의 경우(e)는 300°C 부터 열 분해가 이루어지며, 잔류 탄화물 양은 약 30% 정도 생성되었다. AF100 S는 같은 유기 난연제인 TBBA보다 초기 열 분해 온도가 높고, 잔류 탄화물의 양이 많이 생성되었는데, 이는 TBBA는 기체상에서 난연 효과를 나타내고, AF100 S는 열 분해 과정에서 char를 생성하여

Table 5. $Mg(OH)_2$ 와 Zinc Borate 함량에 따른 난연 코팅액의 난연 효과 및 부착력에 미치는 영향

Run	Raw Materials [$Mg(OH)_2$]/[Zinc Borate]	UL-1581(VW-1)	
		adhesion	Flame retardancy
1	1/0.0	good	fail
2	0/1.0	good	fail
3	1/0.6	good	pass
4	1/0.7	good	pass
5	1/0.8	bad	fail
6	1/0.9	bad	fail

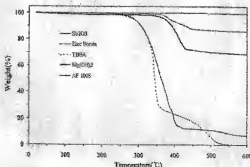


Figure 3. 난연제 및 난연 보조제의 열 분해특성 (a) Sb_2O_3 , (b) Zinc Borate, (c) TBBA, (d) $Mg(OH)_2$, (e) AF 100S

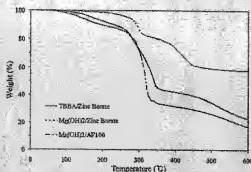


Figure 4. 난연 코팅액의 열 분해 곡선 (a) TBBA/Zinc Borate, (b) Mg(OH)₂/Zinc Borate, (c) Mg(OH)₂/AF100 S/Zinc Borate

난연 효과를 나타내기 때문이다.

난연 보조제 Sb₂O₃의 경우 측정 온도범위(20°C~600°C)에서 중량 변화를 보이지 않았으며, Zinc Borate는 350°C에서부터 약 14%의 중량 감소를 보였다. Zinc Borate의 중량 감소는 분자 내에 포함되어 있는 수분에 기인하는 것으로 보인다.

Figure 4는 각 난연 코팅액의 열 분해 거동을 비교한 결과, TBBA를 대체하기 위해 사용한 Mg(OH)₂/Zinc Borate의 경우(b), 초기 분해 온도가 유기계 난연제를 사용하였을 경우보다 높아졌으며, 최종 잔류 탄화물 양도 많이 생성되었다. 유연성 및 난연 효과를 높이기 위해 인계 난연제인 AF100 S를 첨가한 Mg(OH)₂/AF100 S/Zinc Borate의 경우(c), 초기 열 분해 온도는 오히려 TBBA/Zinc Borate(a)와 유사한 거동을 보였으며, 잔류 탄화물의 양도 적게 나타났다. 난연 코팅액의 열 중량 분석 결과는 연소 실험에서 나타난 결과와 상반된 결과를 보였다.

4. 결 론

유·무기 복합 난연 코팅액을 비 난연 XLPE 케이블에 필 코팅하여 코팅 표면 특성, 난연성, 열 분해 거동을 광학현미경, UL-1581(VW-1) 연소 실험 장치 및 TGA를 사용하여 자세히 고찰하였다.

각 난연 코팅액의 코팅 표면을 고찰한 결과, TBBA를 사용한 경우 코팅 표면이 깨끗하였으며 무기계 난연제의 함량이 높아질수록 코팅 표면이 거칠어지는 것을 볼 수 있었다. 모든 코팅층의 두께는 약 10~20μm로 일정하게 코팅이 되었으며, 코팅을 두께는 코팅액의 점도와 사용된 무기계 난연제의 입자 사이즈에 따라 약간의 변화가 있었다. 또한 무기계 난연제가 많이 함유 될수

록 연소 테스트시 코팅층의 균열에 의하여 난연 효과가 떨어지는 현상을 볼 수 있었다.

TBBA/Sb₂O₃, TBBA/Zinc Borate의 무게비(wt%)가 1:0.7 이상부터 난연 효과를 보였으며, 1:0.9, 1:1.0의 경우에는 자기 소화성(열화 후 3초 이내에 소화)을 보였다. 난연성이 우수한 TBBA만을 사용한 결과 비난연 시편과 차이를 보이지 않았으며, Sb₂O₃ 자체로는 난연 효과가 없었다. Mg(OH)₂/Zinc Borate의 경우는 무게비(wt%)가 1:0.5, 1:0.6에서 난연 효과를 보였으나, 1:0.7 이상에서는 난연 효과가 떨어지는 현상을 보였다. Mg(OH)₂/AF100 S/Zinc Borate의 경우는 AF100 S의 첨가량이 증가할수록 난연 효과가 향상되었다.

난연제의 열 분해 거동을 비교한 결과, 무기계 난연제인 Mg(OH)₂은 약 340°C까지 열 안정성을 보였으며, 유기계 난연제인 AF100 S는 약 290°C, TBBA는 220°C까지 열 안정성을 보였다. 잔류 탄화물의 양도 68.7% > 30%~0.3%로 차이를 보였다. 이와 같은 결과는 난연제의 메카니즘에서 알 수 있듯이 무기계 난연제는 탈수 반응에 의한 흡열반응 메카니즘, 인계 난연제는 탄화력 형성에 의한 반응을 메카니즘, 할로젠 난연제는 휘발성 가스에 의한 가연성 가스의 희석반응 메카니즘과 일치하는 결과이다. 난연 보조제인 Sb₂O₃와 Zinc Borate의 열 분해 거동을 비교한 결과, Sb₂O₃는 측정범위(20°C~600°C)에서 열 분해가 거의 일어나지 않았으며, Zinc Borate의 경우는 약 370°C 부근에서부터 탈수에 의한 14%의 무게 감소를 보였다.

난연 코팅액의 열 분해 거동을 비교한 결과, Mg(OH)₂/Zinc Borate의 경우 초기 분해 온도가 유기계 난연제를 사용하였을 경우보다 높아졌으며, 최종 잔류 탄화물 양도 많이 생성되었다.

Mg(OH)₂/AF100 S/Zinc Borate의 경우 난연 효과를 상승을 위해 인계 난연제(AF100 S)를 첨가하였으나, 오히려 초기 분해온도가 떨어졌으며 잔류 탄화물의 양도 적게 나타났다. 그러나 연소 테스트 결과 가장 우수한 난연 효과를 보였다.

참고문헌

- [1] C. J. Hilado, "Flammability handbook for Plastics", 4th ed., Technomic Publishing Co., Pennsylvania, 1990.
- [2] J. Green, Ch. 4 in "Thermoplastic Polymer Additives", ed. by J. T. Lutz, Jr., Marcel Dekker, N. Y., 1989.
- [3] 사사치카 히토리, "플라스틱의 난연(불연성)", 대성사, 동경, 1979.
- [4] M. Lewin, S. M. Atlas, and E. M. Pearce, "Flame-Retardant Polymer Materials", Plenum Press. N. Y., 1975.